

### **English Abstract and Claim 1 of 101 18 639 A1**

Title: "Continuous preparation of trilaminates for polymeric lithium batteries via co-extrusion"

#### **Summary**

The invention is directed to the preparation of trilaminates, consisting of an anode composite, a polymeric electrolyte and a cathode composite, the trilaminate comprising a metallic current collector on both sides, the cathode and the anode side, according to figure 1.

The preparation of the system shown in figure 1 is a continuous one, preferably by co-extrusion. The systems prepared according to the invention are the basis for rechargeable polymeric lithium batteries. The process of the invention includes the preparation of anodic masses (I), of cathodic material (II) as well as of the polymeric gel electrolyte (III), which 1. are homogeneously constructed and 2. conform in respect to their structural viscosity and rheology, in order to provide 3. the possibility of their continuous preparation and lamination in the shape of defined and in respect to their dimensions reproducible sheets, by way of extrusion.

According to the invention, the anodic mass I consists of a) graphite, which is preferably synthetic, for example MCMB<sup>R</sup> having spherical particles or graphite fibers and b) a polymeric binder, for example polyfluoroelastomers, polyolefines, polybutadiene or styrene copolymerisates, as well as poly(meth)acrylates comprising alcoholic residues C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, and c) poly(N-vinyl) compounds, for example: polyvinylpyrrolidone, polyvinylimidazole, polyvinylpyridine and the like and their copolymerisates, for example acrylic or methacrylic acid esters having alcoholic residues C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, and d) a conducting salt, for example LiPF<sub>6</sub> or Li oxalate-borates and the like, see also literature: handbook of battery materials page 462/464, edit... (full reference can be found in the description: edit I.O. Besenhard, Wiley-VCH, Weinheim, 1998. Further, the description additionally mentions the presence of e) an aprotic solvent, preferably of alkyl carbonate (see lit., pages 458-460), for the anodic mass).

#### **Claim 1:**

Claim, characterized in that anodic masses, cathodic masses and polymeric gel electrolyte are separately prepared using continuous kneader mixers or mixing systems at temperatures of 130-200°C to yield homogeneous masses, which then exit through a nozzle system and are brought together, wherein the polymeric gel electrolyte provides the binder layer between the respective anodic and cathodic masses and the electrode masses are provided with metallic current collectors.

\* \* \*



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 18 639 A 1**

51 Int. Cl.7:  
**H 01 M 10/38**  
H 01 M 10/40

21 Aktenzeichen: 101 18 639.8  
22 Anmeldetag: 12. 4. 2001  
43 Offenlegungstag: 24. 10. 2002

DE 101 18 639 A 1

71 Anmelder:  
Dilo Trading AG, Zug, CH

74 Vertreter:  
Seckel, U., Ing. Pat.-Ing., Pat.-Anw., 06556 Artern

72 Erfinder:  
Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Kruger, Franz Josef, Dr., 65817 Eppstein, DE;  
Schäfer, Tim, 99762 Niedersachswerfen, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 100 20 031 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Kontinuierliche Herstellung von Trilaminaten für Polymer-Lithium-Batterien durch Co-Extrusion

57 Die Erfindung betrifft die Herstellung von Trilaminaten, bestehend aus einem Anode-Composit, einem Polymer-Elektrolyten und einem Kathode-Composit, das auf der Kathoden- wie auf der Anodenseite mit einem metallischen Ableiter, entsprechend Abb. 1 versehen ist. Die Herstellung des in Abb. 1 vorgestellten Systems erfolgt kontinuierlich, vorzugsweise durch Coextrusion. Die erfindungsgemäß hergestellten Systeme bilden die Basis für wiederaufladbare Polymer-Lithium-Batterien. Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die Herstellung von Anodenmassen (I), Kathodenmaterial (II) sowie dem Polymer-Gel-Elektrolyten (III), die 1. homogen aufgebaut sind und 2. in ihrer Strukturviskosität und Rheologie übereinstimmen, um 3. durch Extrusion in Form von definierten und in ihren Maßen als reproduzierbare Bänder kontinuierlich gefertigt und laminiert werden können. Die Anodenmasse I besteht erfindungsgemäß aus a) Graphit, vorzugsweise synthetischem, z. B. MCMB<sup>®</sup> mit sphärischen Partikeln oder Graphit-Fasern sowie b) einem Polymerbinder z. B. Polyfluorelactomeren, Polyolefinen, Polybutadien oder Styrol-Copolymerisaten, sowie Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, und c) Poly(N-vinyl)verbindungen wie: Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin u. ä. und deren Copolymerisaten z. B. mit Acryl(meth)säureestern mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, und d) einem Leitsalz z. B. LiPF<sub>6</sub> oder LiOxalatoboraten o. ä. vgl. Lit. Handbook of Battery Materials p 462/464, edit ...

DE 101 18 639 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von Trilaminaten, bestehend aus einem Anode-Composit, einem Polymer Elektrolyten und einem Kathode-Composit, das auf der Kathoden- wie auf der Anodenseite mit einem metallischen Ableiter, entsprechend **Abb. 1** versehen ist.

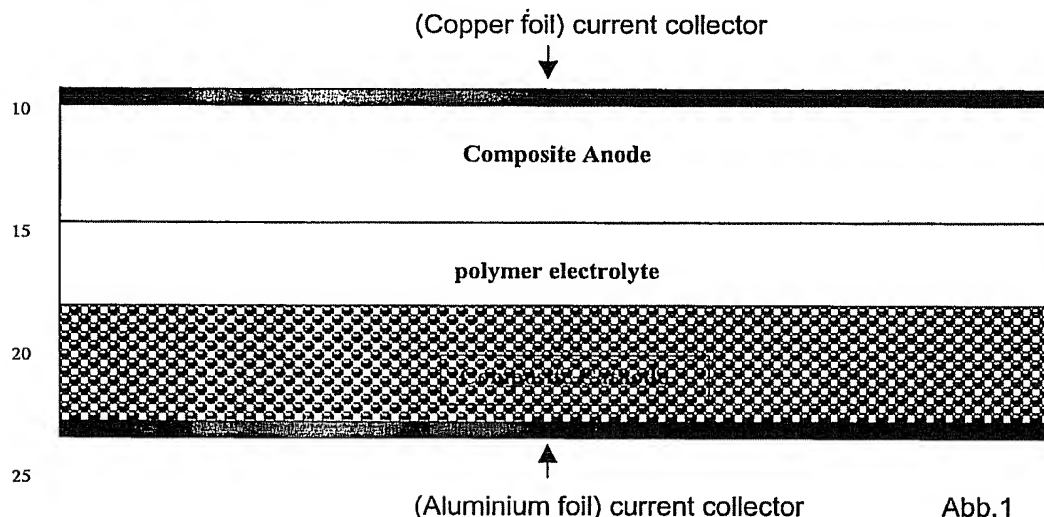


Abb. 1

[0002] Die Herstellung des in **Abb. 1** vorgestellten Systems erfolgt kontinuierlich, vorzugsweise durch Coextrusion.  
 [0003] Die erfindungsgemäß hergestellten Systeme bilden die Basis für wiederaufladbare Polymer-Lithium-Batterien.  
 [0004] Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet die Herstellung von Anodenmassen (I), Kathodenmaterial (II) sowie dem Polymer-Gel-Elektrolyten (III), die 1. homogen aufgebaut sind und 2. in ihrer Strukturviskosität und Rheologie übereinstimmen, um 3. durch Extrusion in Form von definierten und in ihren Maßen als reproduzierbare Bänder kontinuierlich gefertigt und laminiert werden können.

[0005] Die Anodenmasse I besteht erfindungsgemäß aus a) Graphit, vorzugsweise synthetischem, z. B. MCMB® mit sphärischen Partikeln oder Graphit-Fasern sowie b) einem Polymerbinder z. B. Polyfluorelactomeren, Polyolefinen, Polybutadien od. Styrol-Copolymerisaten, sowie Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, und c) Poly(N-vinyl)verbindungen wie: Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin u. ä. und deren Copolymerisaten z. B. mit Acryl(meth)säureestern mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, und d) einem Leitsalz z. B. LiPF<sub>6</sub> oder LiOxalato-boraten o. ä. vgl. Lit. Handbook of Battery Materials p 462/464, edit I.O. Besenhard, Wiley-VCH, Weinheim 1998) und einem e) aprotischem Lösungsmittel, vorzugsweise Alkylcarbonaten (Lit. vgl. oben p 458-460).

[0006] Die Kathodenmasse II besteht erfindungsgemäß aus a) Schwermetalloxiden, die Li-interkalationsfähig sind wie LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, Li-Co-Spinels o. ä. (Lit. vgl. oben p 313-336) und b), c), d) u. e) Polymerbinder, Poly(N-Vinyl)verbindung, Leitsalz und Lösungsmittel entspr. den Angaben wie bei der Anodenmasse beschrieben.

[0007] Der Polymer-Gel-Elektrolyt III besteht aus dem Polymerbinder (b), der Poly(N-vinylverbindung) (c), dem Leitsalz (d) dem aprotischen Lösungsmittel (e) sowie zusätzlich einem Strukturhilfsmittel (f), das ein indifferentes organisches Polymer, gegebenenfalls vernetzt oder auch ein anorganisches Material z. B. Zeolith, SiO<sub>2</sub>, SiO, o. ä. sein kann. Die Mengenanteile für die Komponenten in I, II und III werden später mitgeteilt, auch die Angaben der Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten a, b, c, d, e, f sowie deren mögliche Gemische.

[0008] Die erfindungsgemäße Batterie, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, besteht wie **Abb. 1** zeigt, aus den batterie wirksamen Laminaten, die nach dem Einbau im Gehäuse eine Batterie ergeben, die neue Standards hinsichtlich Leistung: d. h. Energiedichte, Zyklierbarkeit und Sicherheit setzt, außerdem werden mit dem kontinuierlichen Verfahren und der Co-Extrusion neue technische Fertigungswege beschritten.

[0009] Im Falle der hier vorliegenden Aufgabe hochgefüllte Materialien I, II und III zur Herstellung in einem Arbeitsgang Laminat für elektrochemische Elemente, wie Polymer-Li-Batterien bereitzustellen, sind die Voraussetzungen differiert; aus dem beschriebenen Stand der Technik können keine bekannten Lösungen übernommen werden. Im Hinblick auf die gemeinsame Extrusion unterschiedlicher Materialien stehen der Herstellung der Laminat die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen der Materialien entgegen. So gilt es aufgabengemäß insbesondere Nebenreaktionen z. B. Vernetzung, Abbau, Umlagerungen u. ä. des Komponentenmaterials entgegenzuwirken sowie andererseits die Materialien mit unterschiedlichen Schmelzpunkten und anderen differierenden Eigenschaften in ihrem Fließverhalten und Rheologie aufeinander abzustimmen.

[0010] Der fixierte Schichtaufbau hängt nach der Erstarrung der Schmelze von den realen Fließeigenschaften in der noch heißen Schmelze ab, auch eine Entmischung von Aktivmassenbestandteilen ist feststellbar. In Folge solcher Entmischungen kann eine Verschlechterung der Leitfähigkeit (ionisch und/oder elektronisch) erfolgen.

[0011] Erfindungsgemäß wird daher die Schmelze mit trockener Luft (1-10 ppm Restfeuchte) beaufschlagt und mittels Druck erreicht, daß die unterschiedlichen Viskositäten sich angleichen. In Kombination mit einer Schock-Kühlwalze wird der beschriebene Effekt verstärkt.

[0012] Zum Stand der Technik sind die folgenden Patente bzw. Literatur in Betracht zu ziehen:

US 5593462, issued 14. Jan. 1992, Bolloré Techn., France Method of manufacturing a multilayer electrochemical assem-

bly comprising an electrolyte between two electrodes and an assembly made thereby.

[0013] The present invention relates to a method of manufacturing a multilayer electrochemical assembly comprising steps consisting in co-extruding an element comprising at least one electrode film and an electrolyte film based on an ionic conductor polymer through a die so that the electrode is accessible over at least one main face of the extruded element, and over not more than one edge of said element, spiral winding a complex based on the abovespecified extruded element to form a structure having, on different faces of its edges, means for making electrical contact respectively with each of the two electrodes, and metallizing said faces of the edge of the structure.

[0014] Wesentlich ist

- 1) das Formen der Elektroden über Matrizen mit H- oder U- od. ä. Prägungen
- 2) das Verwenden von Polyethylenoxiden in Kombination mit Polyethylenglykolen und/oder Polyolefin-Wachsen sowie
- 3) der Einsatz von Li-Metall-Elektroden.

[0015] Im Gegensatz zu der obigen Erfindung wird nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren

- 1) ohne Li-Metall gearbeitet,
- 2) kein Polyethylenoxid oder Polyethylenglykol bzw. Polyolefin-Wachs verwendet und
- 3) keine geprägten oder besonders geformten oder gestanzten Elektroden eingesetzt.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß definierte Elektroden (Anode sowie Kathode) als Bänder mit homogener Verteilung der aktiven Elektrodenmasse vermischt mit Polymerbinder und in diesen die Leitsalzlösung gebunden enthalten; durch spezielle Anordnung (vgl. Abb. 2) zusammengeführt werden und ein drittes Band ebenfalls mit definierter Breite, Dicke – der sog. Polymergel-Elektrolyt – zwischen das Anoden- bzw. Kathodenband geführt wird und dann mit spezieller Walzenanordnung (vgl. Abb. 2) zusammengeführt werden, wobei gleichzeitig als Beschichtung sog. Kollektorfolien auf die Oberseite bzw. Unterseite des zusammengeführten Bandes – bestehend aus Anodenmasse, den Polymergel-Elektrolyten als Zwischenschicht und der Kathodenmasse – aufgebracht werden und zwar vorzugsweise eine Cu-Kollektorfolie für die Anode und eine Al-Kollektorfolie für die Kathode.

[0017] US 5348824, issued 20. Sept. 1994, Process of coating by melt extrusion a solid polymer electrolyte on positive electrode of lithium battery.

[0018] Polymer based amorphous compositions are melt extruded in the form of thin films, directly on the positive electrode of an all solid lithium battery. This procedure has many advantages as compared to the procedure using a solvent (rapidity, cost quality of the interface, no problems with recycling and environment).

[0019] Dieses Patent beschreibt und beansprucht die Herstellung von "positiven" Elektroden für Lithium-Batterien (vgl. Bsp. 1 – Vanadiumoxid), durch Beschichtung von Metalloxid/Polymergemischen mit extrudierten Polymerfilmen auf Basis von Polyethylenoxiden mit Li-Salzen und Leitsalz-Lösungsmitteln. Durch Kombination mit Li-Folien entstehen Li-Batterien. Diese Anmeldung unterscheidet sich deutlich von der erfindungsgemäßen Anmeldung der Tricoextrusion (TCE). Die Argumente wurden schon oben (zum US Pat. 5593462) mitgeteilt.

[0020] US 48 1 8643 issued 4. Apr. 1989 entspr. DE 34 85 832 T2 bzw. EP 0145498 B1 beschreibt die Herstellung eines Polymer-Gel-Elektrolyten in Kombination mit einer Elektrode; wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt wie auch die Elektrode (Kathode) als Folien extrudiert werden. Von entscheidendem Nachteil ist der Einsatz von Polyethylenoxid – das u. den Arbeitsbedingungen der Batterie (Laden/Entladungen) instabil ist und zum fortschreitenden und irreversiblen Versagen des Systems führt.

DE 100 20 031.1 v. 22. Apr. 2000.

[0021] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien, die aus einer zusammengesetzten Anode, einem Polymer-Gel-Elektrolyten und einer zusammengesetzten Kathode bestehen, insbesondere wiederaufladbare Lithiumbatterien.

[0022] Erfindungsgemäß gelingt eine trägerlösungsmittelfreie Herstellung von Lithium-Polymer-Batterien dadurch, daß

- die beiden Elektrodenaktivmassen und der Polymer-Gel-Elektrolyt durch Mischen der jeweiligen Komponenten separat hergestellt werden,
- wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt ein Polymer-Gemisch enthält, das zu 40 bis 95 Ma-% aus Poly[vinylidendifluorid-co-hexafluorpropylen] (PVdF-HFP) und 60 bis 5 Ma-% aus Poly[methyl methacrylat] (PMMA) besteht, die drei Massenströme für die Anode, den Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode dann weitgehend zusammengeführt und
- die Anode, der Polymer-Gel-Elektrolyt und die Kathode gleichzeitig auf die Kollektorfolien laminiert werden.

[0023] Die Angaben dieser Erfindung – besonders hinsichtlich der technischen Durchführung – sind nicht verständlich und nachvollziehbar und werden auch durch den beschreibenden Textteil nicht erhellt z. B. was unter dem gleichzeitigen Laminieren von Anode, Polymer-Gel-Elektrolyt und Kathode auf Kollektorfolien zu verstehen ist. In der Abb. 2 werden die Produktströme vorgestellt, die nach dem Mischen und Extrudieren einer gemeinsamen Austragsdüse (5) zugeführt werden und dann zwischen Metallfolien laminiert und zu einer elektrochemischen Zelle führen.

[0024] Mit Sicherheit werden jedoch die drei Produktströme die Austragsdüse (5) nicht als diskrete, separate und selbständige Produktströme verlassen, sondern als Mischung von Anodenmasse mit Polymergel und Kathodenmasse austreten. Das bedeutet, ein solches Komponentengemisch ist als Batteriesystem nicht funktionsfähig, außerdem sind die Massen nicht in der Lage, die Menge an Leitsalzlösung zu binden.

[0025] Entsprechend den Angaben des Beispiel 1 gilt für die

Anode	%	Kathode	%	Polymer-Gel-Elektrolyt	%
Graphit	53,0	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65,0	Polymerbinder	35,0
Polymerbinder	16,5	Leitruß	6,5	Leitsalz	5,4
Leitsalz	2,5	Leitsalz	1,5	• Lösungsmittel	60,6
• Lösungsmittel	28,0	• Lösungsmittel	17,0		

[0026] D. h., die Massen sind nicht homogen sondern enthalten freies nicht gebundenes Lösungsmittel, das bei der Verarbeitung ausschwitzt und beim Batterie-Betrieb die Kollektorfolien-Laminierung unterwandert, zu einem erhöhten Innenwiderstand der Batterie führt, die Ablösung der Elektroden bewirkt und zu einem stetigen, irreversiblen Versagensmechanismus führt.

[0027] Durch Vergleichsbeispiele werden diese Befunde erläutert.

[0028] In der Literatur (Lithium Ion Batteries edit M. Wakihara, O. Yamamoto, Wiley-VCH 1998, Weinheim p 232 10.3) werden "plasticized Elektroden" beschrieben und auch der "Bellcore process for the production of PLI (plastic Lithium Ion) Batteries" erwähnt. Bellcore Prozess: US 5192629, 5296318, US 54 56 000.

[0029] "The basic steps of this PLI battery preparation process are: basically, a stack composed of the two electrode films separated by the plasticized electrolyte membrane is fused by lamination to form a unified cell package. Next, the plasticizer is removed by extraction with an organic solvent. The cell is then housed in a plastic aluminium bag, dried (under reduced pressure and/or at elevated temperature) and activated by injection of the desired amount of the selected Li salt solution. The thermal sealing of the package concludes the fabrication process."

[0030] Der gravierende Unterschied des oben genannten Verfahrens zu dem erfindungsgemäßen Verfahren, besteht neben den Unterschieden in Menge und Art der verwendeten Polymerbinder, vor allem im Verfahrensschritt: "by using a plasticizer added electrolyte, then the removal of the plasticizer and then the addition of a liquid electrolyte", d. h. bei diesem Bellcore Verfahren wird 1) aufwendig ein für die Verarbeitung erforderlicher "plasticizer" 2) durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt und 3) ein weiterer zusätzlicher Schritt: Leitsalzlösung muß zugegeben werden, um überhaupt eine funktionierende Batterie zu erhalten.

[0031] Diese Erfindung hat das Ziel, die offensichtlichen Mängel der bisher bekannten und beschriebenen Systeme und Verfahren – hinsichtlich Art und Menge – der beteiligten Einsatzstoffe sowie der Verfahrensschritte im Hinblick auf den nicht kontinuierlichen Ablauf sowie auf deren Durchführbarkeit, auszuräumen und die kontinuierliche Herstellung von Trilaminaten für Polymer-Li-Batterien durch Coextrusion vorzustellen.

[0032] Die Aufgabe wird gelöst:

- 1) durch Herstellen der Anodenmasse I
- 2) durch Herstellen der Kathodenmasse II
- 3) durch Herstellen des Polymer-Gel-Elektrolyten III
- 4) durch kontinuierliche Extrusion von I, II und III und einseitige Beschichtung von I und II mit Cu bzw. Al-Folien zu I/Cu und II/Al
- 5) durch kontinuierliches Zusammenführen der Lamine I/Cu mit III und II/Al zum Trilaminat entspr. Abb. 1.

[0033] Die Anodenmasse I besteht aus a) Li-interkalationsfähigem Graphit, vorzugsweise synthetischen Graphit z. MCMB® mit sphärischem Aufbau. Die Menge beträgt 55–85 Gew.-%, vorzugsweise 60–70 Gew.-%, b) aus Polymerbinder auf Basis von Polyfluorelactomeren, Polyolefinen, Polystyrolen, Polybutadien(Isopren) Styrol-Kautschuken, Poly(meth)acrylaten mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, mit Mengen von 5–15 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5–12,5 Gew.-% c) aus Poly(N-vinyl)verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin und deren Copolymerisate z. B. mit Acryl(Meth)acrylestern mit Alkoholresten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, sowie Vinylethern; die Mengen bezogen auf die Gesamtanodenmasse I betragen 2–15 Gew.-%, vorzugsweise 3–12,5 Gew.-%, d) aus Leitsalz LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Li-oxalatoborat sowie Systeme vgl. Lit. zit. (Handbook of Battery Materials p 462/464) in Mengen von 2–5 Gew.-%, e) aus aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkylcarbonaten in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 25–50 Gew.-%. Von b und c können auch Gemische eingesetzt werden, ebenfalls können auch Leitsalzgemische bzw. Gemische von aprotischen Lösungsmitteln verwendet werden.

[0034] Die Kathodenmasse II enthält ein interkalationsfähiges Schwermetalloxid, z. B. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiOO<sub>2</sub>, außerdem jeweils enthaltende Wolframate, Molybdate, Titanate o. ä. in Frage die Menge beträgt 50–80 Gew.-%, vorzugsweise 55–65 Gew.-%. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit enthält II ein elektronisch leitfähiges Material, Ruß, Polypyrrol, Polyanilin, Metallpulver oder Whisker von Ti, Ag oder anderen (nicht in dem System korrodierenden Metallen) in Mengen von 1–20 Gew.-%, vorzugsweise von 5–18 Gew.-%.

[0035] Die in II verwendeten und notwendigen Zusätze von b (Polymerbinder), c (Polyvinylverbindungen), d (Leitsalz) und e (aprotische Lösungsmittel) entsprechen in Art und Menge denen der Anodenmasse I.

[0036] Der Polymer-Gel-Elektrolyt III enthält die Polymeren in der Art entspr. b) und c) jedoch in der Menge für erhöht für d) 4,5–8 Gew.-% und für e) 45–70 Gew.-%, hier bezieht sich die Mengenangabe auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, das auch als Gemisch verschiedener Alkylcarbonate vorliegen kann.

[0037] III enthält noch einen wesentlichen Zusatz.

[0038] Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolyte enthalten Zusatzstoffe, die praktisch als "Gertistoffe" dienen und für die Strukturviskosität verantwortlich sind, z. B.  $\text{SiO}_2$ , Zeolithe oder organisch vernetzte Polymere wie Luvicross® ein 1 : 1 Copolymerisat auf der Basis Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol o. ä. in Mengen von 1–15 Gew.-%.

[0039] Die technische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt so:

Die Anodenmasse I mit Extruder E I, die Kathodenmasse II mit Extruder E II und der Polymer-Gel-Elektrolyt III mit Extruder E III werden jeweils in einem Doppelwellen-Extruder (E I, E II, E III) gemischt und homogenisiert, wobei Temperaturen von 130–160°C eingehalten werden, zu beachten ist, daß die Feststoffe I (a), (b), (c) bzw. II (a), (b), (c) sowie III (a), (b), (c), (f) in der Zone 1 des jeweiligen Extruders vermischt werden und das Leitsalz (d) gelöst in (e) jeweils für I, II bzw. III in die Zone 2 des jeweiligen Extruders zudosiert wird. An den jeweiligen Austragsdüsen der Extruder (E I–E III) werden Bänder – definiert einstellbarer Dicke und Breite abgezogen.

Dicke: 20–300 µm, vorzugsweise 30–190 µm

Breite: 1–16 cm, vorzugsweise 2–8 cm, abhängig vom angestrebten Batterie-Typ. Breite und Dicke von I, II, III können variieren. Aus der Abb. 2 ist ein Schema für die kontinuierliche Coextrusion zu entnehmen.

[0040] Die Förderleistung beträgt 50 cm bis 600 cm/Minute.

[0041] Die Austragsgeschwindigkeit bzw. die Förderleistung der jeweiligen Extruder sind aufeinander abgestimmt.

[0042] Mittels der Entgasungsdüse werden flüchtig Nebenprodukte, vorzugsweise bei Unterdruck – von 0,1 bei 700 mm Hg-Säule – abgezogen.

[0043] Erfindungsgemäß können zu den aprotischen Lösungsmitteln (e) auch Wasserschleppmittel wie Toluol in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösungsmittel (e) verwendet werden.

[0044] Durch die Entgasungsdüse werden dann die Schleppmittel sowie das auszuschleusende Wasser abgezogen, auch Lösungsmittel, die im Überschuß vorhanden sind, können über die Entgasungsdüse einschließlich auszuschleusen den flüchtigen Komponenten abgezogen werden.

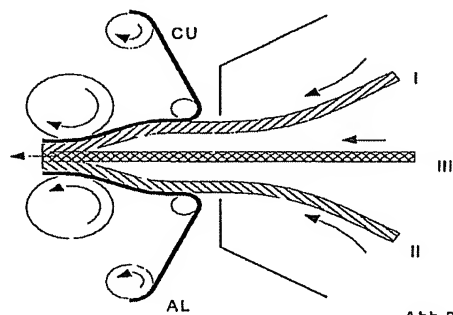


Abb. 2

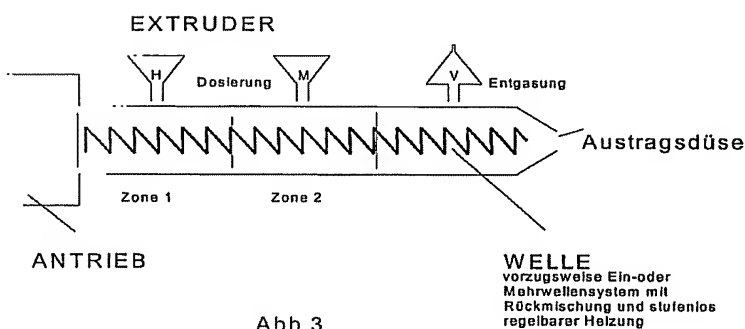
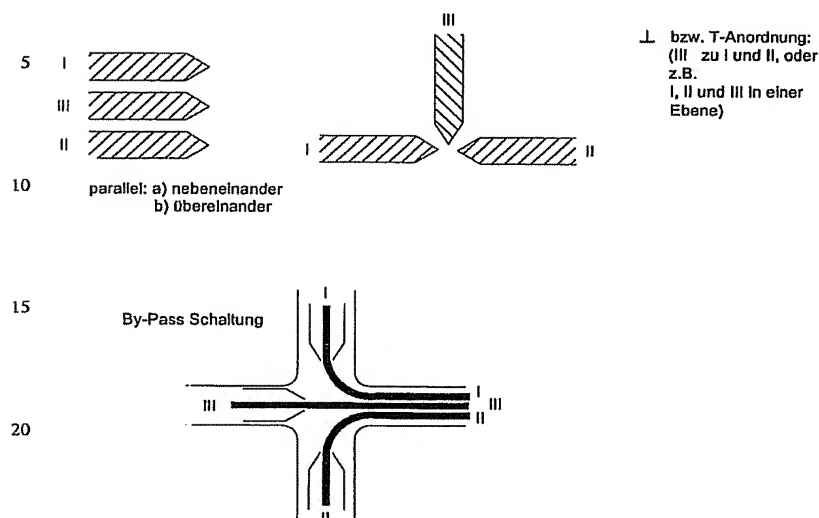


Abb. 3

Extruderanordnungen Abb.4



25 [0045] Die erfindungsgemäße Durchführung des Verfahrens wird in den folgenden Beispielen beschrieben. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

[0046] Gemäß einer beispielhaften Ausführung erfolgt das Herstellen des Folienlaminates mit mehreren Schichten durch Düsen-Coextrusion. Erfindungsgemäß sind dabei mehrere Breitschlitzdüsen, die je eine der Schichten formen, angeordnet. Diese Breitschlitzdüsen werden zu einer Mehrschicht-Breitschlitzdüse zusammengefaßt. Die Schichten können kurz nach dem Austritt der Schmelzen zusammengeführt werden. Die lagige Extrusion erfolgt vorteilhaft in beschriebenen Extrusionswerkzeugen, die getrennten Kanäle sind einzeln temperierbar und thermisch gegeneinander isoliert. Über einen oder mehrere Kanäle können Zusatzstoffe wie Weichmacher oder formulierte Elektrolytlösungen, Leitfähigkeitsadditive auch trockene, rieselfähige Stoffe oder vorgemischte Blends zugeführt werden.

[0047] Erfindungsgemäß optional wird vorgesehen, die verschiedenen Schmelzeströme in bzw. über einen Adapter zu leiten, aus dem sie dann in die erfindungsgemäßen Düsen geleitet werden. Zusammenführung der Schichten erfolgt vor dem Austritt aus der Hauptdüse. Eine vorteilhafte Ausführung sieht die Beaufschlagung der Masseströme, Filamente oder erfindungsgemäßen Lamine mit getrockneter Luft 0,1–12 ppm Restfeuchte vor, die aus einem Trockenluftstrom (30–100 ppm Trockenraumanlage) entnommen und über Molsieb geführt zur Verfügung gestellt werden.

#### Beispiel 1

##### a) Anodenmasse: (I)

45 [0048] 1900 Teile Graphit MCMB®, 100 Teile Leitfähigkeitsruß Ensaco®, 250 Teile Fluorelastomer Kynar 2801® 100 Teile Polyvinylpyrrolidon, Luviskol K90®, 60 Teile LiClO<sub>4</sub>, 280 Teile Ethylencarbonat und 410 Teile Propylencarbonat werden in einem Voith-Mischer 60 Minuten bei 150°C gemischt. Die erhaltene Masse wird zerkleinert und im Extruder (E I) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

##### b) Kathodenmasse: (II)

50 [0049] 2616 Teile Spinell LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 100 Teile Leitfähigkeitsruß Ensaco®, 460 Teile Kynar 2801®, 150 Teile Polyvinylpyrrolidon, K90®, 112 Teile LiClO<sub>4</sub>, 420 Teile Ethylencarbonat und 840 Teile Propylencarbonat werden in einem Voith-Mischer 60 Minuten bei 105°C gemischt. Die erhaltene Masse wird zerkleinert und in Extruder (E II) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

##### c) Polymer-Gel-Elektrolyt (III)

55 [0050] 850 Teile Kynar 2801®, 850 Teile Polyvinylpyrrolidon Luviskol K90®, 260 Teile LiClO<sub>4</sub>, 1000 Teile Ethylencarbonat, 1900 Teile Propylencarbonat, 100 Teile SiO<sub>2</sub>, FK310® und 100 Teile Luvicross® (vernetztes Copolymerisat Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol 1 : 1, Vernetzer 2%) werden bei 130°C 60 Minuten im Voith-Mischer gerührt und die Reaktionsmasse im Extruder (E III) über die Einzugszone 1 verarbeitet.

#### Weiter-Verarbeitung im Extruder

65 [0051] Wie oben beschrieben, werden die Massen den jeweiligen Extrudern (E I–E III) vgl. Abb. 3 zugeführt. Bei Temperaturen von 150–160°C werden mit Geschwindigkeiten von ca. 100 cm/Min die Bänder der jeweiligen Massen an der Austragsdüse der Extruder abgezogen; die Düsenbreite für die Masse I und II betragen 15 cm und die Dicke ca. 200 µm, für III ist die Breite 20 cm und die Dicke ca. 100 µm vgl. Abb. 2, dann werden die Massen zusammengeführt

# DE 101 18 639 A 1

(Abb. 2) und laminiert – mit der Cu- bzw. Al-Folie – und gewalzt, so daß eine Gesamtdicke von 80 µm entsteht.

[0052] Das fertige Band wird gewickelt und zu elektrochemischen Zellen verarbeitet. Hierbei werden die Stirnflächen der Wickel elektrisch kontaktiert und in Gehäuse eingeschweißt (vorzugsweise Gehäuse aus Edelstahl od. Duroplastlaminaten, Ø 80 mm, Höhe 220 für ca. 12 m Wickel)

## Beispiel 2

[0053] Die Massen I, II und III (entspr. Beispiel 1) werden ohne Vormischung einem Doppelwellenextruder (Firma Collin) zugeführt und zwar (entspr. Abb. 3) die Feststoffe in den Einzugsschacht der Zone 1 und die Lösungsmittel mit dem jeweiligen Leitsalz über den Einzugsschacht der Zone 2. Der Austrag der Massen erfolgt (entspr. Beispiel 1).

## Beispiel 3

[0054] Wird wie im Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch bei der Extruderverarbeitung am Entgasungsschacht ein Vakuum (30 mm Hg-Säule) angelegt (Abb. 3), so werden flüchtige Komponenten abgezogen (z. Teil Restfeuchte und Lösungsmittel bzw. Spuren von Verunreinigungen).

## Vergleichsversuch

[0055] Wird wie im Beispiel 1 der Anmeldung DE 100 20 031.1 gearbeitet und zwar wie dort angegeben:

Anode		Elektrolyt		Kathode		
Graphit	53 Ma. %			LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65 Ma. %	25
				Leitruß	6.5 Ma. %	
Kynar 2801	6.5 Ma. %	Kynar 2801	21 Ma. %	Kynar 2801	4 Ma. %	
Plex 6770	10 Ma. %	Plex 6770	14 Ma. %	Plex 6770	6 Ma. %	30
LiClO <sub>4</sub>	2.5 Ma. %	LiClO <sub>4</sub>	5.4 Ma. %	LiClO <sub>4</sub>	1.5 Ma. %	
EC	14 Ma. %	EC	29.8 Ma. %	EC	8.5 Ma. %	35
γ-BL	14 Ma. %	γ-BL	29.8 Ma. %	γ-BL	8.5 Ma. %	
Plex 6770	=	Methylmethacrylat-Polymerisat				40
EC	=	Ethylencarbonat				
γ-BL	=	γ-Butyrolacton				
Kynar 2801	=	Polyfluorelastomer				45

[0056] Die Herstellung der Anodenmasse bereitet Schwierigkeiten: im Extruder entstehen Druckschwankungen, ein kontinuierliches Extrudieren gelingt nicht, das Lösungsmittel schwitzt aus der Masse aus, die Masse haftet nicht auf der Ableiterfolie.

[0057] Die Herstellung der Kathodenmasse gelingt problemlos, jedoch haftet auch diese Masse nicht auf der Ableiterfolie.

[0058] Die Herstellung des Elektrolyten gelingt nicht, starkes Ausschwitzen verhindert eine kontinuierliche Fahrweise, das Herstellen von Wickeln ist nicht möglich.

[0059] Wie dieser Vergleichsversuch zeigt, sind auf Grund der Angaben vom DE 100 20 031.1 keine für den Batterieeinsatz tauglichen Massen herstellbar.

## Beispiel 4

### Beladung/Entladung

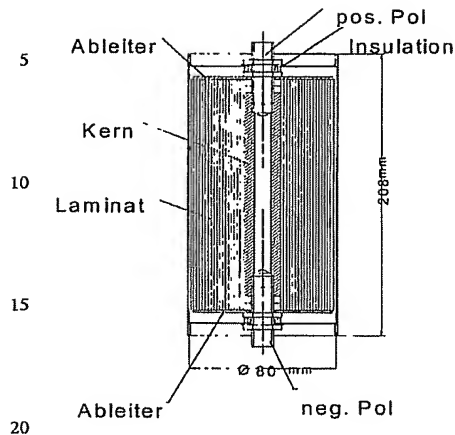
[0060] Die im Beispiel 1 hergestellten Massen I, II, III wurden zum Aufbau einer Wickelbatterie verwendet. (Abb. 5)

[0061] Die Ladung der Zellen erfolgte zuerst galvanostatisch mit einem Strom von 0,075 mA/cm<sup>2</sup> bis 4,35 V anschließend dann potentiostatisch 3 h bei gleicher Spannung.

[0062] Die Entladung wurde mit einem Strom von 0,075 mA/cm<sup>2</sup> bis zur Abschaltspannung von 3,6 V durchgeführt. (Abb. 5)

[0063] Bei der Zelle entsprechend Beispiel 1 werden die folgenden Werte erreicht.



**TARGET SPECIFICATIONS  
(SHORT TERM)**

NOMINAL VOLTAGE:	3,8 V
NOMINAL CAPACITY:	43 Ah
SPECIFIC ENERGY:	108 Wh/kg
ENERGY DENSITY:	150 Wh/l
SPECIFIC POWER:	430 W/kg
CYCLE LIFE:	> 1000 cycles
WEIGHT:	1,5 kg

Abb. 5

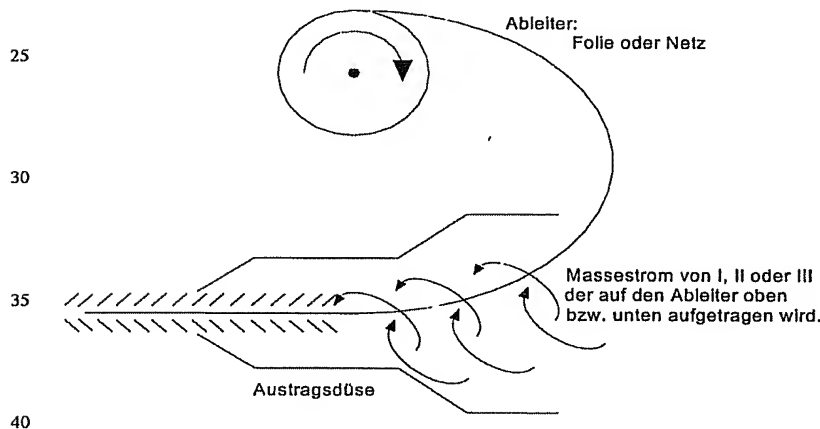


Abb. 6

## Patentansprüche

1. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß Anodenmassen, Kathodenmassen und Polymer-Gel-Elektrolyt durch kontinuierliche Knet- oder Mischsysteme bei Temperaturen von 130–200°C separat als homogene Massen hergestellt werden und dann durch ein Düsensystem austreten und zusammengeführt werden, wobei der Polymer-Gel-Elektrolyt die Bindeschicht zwischen der jeweiligen Anoden- bzw. Kathodenmasse bildet und die Elektrodenmassen mit metallischen Ableitern versehen werden.
2. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenmasse aus einem Li-interkalationsfähigem Graphit, vorzugsweise synthetischen Graphit, z. B. MCMB® besteht und zwar in Mengen von 55–85 Gew.%, vorzugsweise von 60–70 Gew.-%.
3. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenmasse ein Li-interkalationsfähiges Schwermetalloxid z. B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  oder Li enthaltendes Wolframat, Molybdat, Titanat o. ä. ist und jeweils für sich oder als Gemisch in Mengen von 50–80 Gew.-%, vorzugsweise von 55–65 Gew.-% vorliegt.
4. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Gel-Elektrolyt aus Polymerbinder auf Basis von Polyfluorelastomeren, Polyolefinen, Polystyrolen, Polybutadien (Isopren)/Styrol-Kautschuken, Poly(meth)acrylaten mit Alkoholverest C<sub>4</sub>–C<sub>20</sub> in Mengen von 5–15, vorzugsweise von 7,5–12,5 Gew.-%, sowie Poly(N-vinyl)verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyridin und deren Copolymerisate z. B. mit (Meth)acrylsäureestern, sowie Vinylethern in Mengen von 2–15 Gew.-% sowie aus Leitsalzen auf Basis von  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3^-$  Li-oxalatoboraten o. ä. in Mengen von 2–5 Gew.-% sowie aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkylcarbonaten in Mengen von 10–60 Gew.-%, vorzugsweise 25–50 Gew.-% sowie Gerüststoffen auf anorganischer Basis wie z. B.  $\text{SiO}_2$  oder Zeolithe und/oder organisch vernetzte Polymere in Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol (vernetzt) o. ä. in Mengen von 1–15 Gew.-% enthält.
5. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenmasse bzw. die Kathodenmasse, die im Anspruch 3 aufgeführten Polymerbinder sowie die Leitsalze und die aprotischen Lösungsmittel enthalten.

6. Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Anoden-, Kathodenmasse sowie des Polymer-Gel-Elektrolyten erforderlichen Komponenten in die Einzugszone 1 des kontinuierlichen Mischers, Kneters einge-  
dosiert werden, entsprechend **Abb. 3**.
7. Anspruch entsprechend Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Leitsalz und aprotische Lösungsmittel separat  
z. B. in die Einzugszone 2 dosiert werden. 5
8. Anspruch entsprechend Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schleppmittel vorzugsweise Toluol –  
oder die überschüssigen Lösungsmittel in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge zuge-  
geben werden und über den Entgasungsschacht bei Unterdruck mit flüchtigen Zersetzungsprodukten und/oder  
Feuchtigkeit ausgeschleust werden.
9. Anspruch entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenmassen, der Polymer-Gel-  
Elektrolyt sowie die Kollektoren für Anode bzw. Kathode entsprechend den **Abb. 2** bzw. **Abb. 4** weiterverarbeitet  
werden. 10
10. Anspruch entsprechend Anspruch 1, 6–9, dadurch gekennzeichnet, daß aus den jeweiligen Austragsdüsen der  
Extruder, definierte Bänder der Elektrodenmassen wie auch der Polymer-Gel-Elektrolyten in Dicken von  
20–300 µm, vorzugsweise von 35–100 µm und Breiten von 1–16 cm, vorzugsweise von 2–8 cm kontinuierlich ab-  
gezogen werden und bei Förderleistungen von 50 cm bis 600 cm/Minute zu den erfindungsgemäßen Laminaten zu-  
sammengeführt werden. 15
11. Anspruch entsprechend Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymer-Gel-Elektrolyt nach dem Ab-  
ziehen aus der Austragsdüse (**Abb. 3**) vorzugsweise monoaxial gereckt wird und dadurch die Dicke des Polymer-  
Gel-Elektrolyten eingestellt wird. 20
12. Anspruch entsprechend Anspruch 2, 3, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten für die Elek-  
trodenmassen bzw. für den Polymer-Gel-Elektrolyten getrennt compoundingiert werden und dann jeweils als Prämixe  
über die Extruder weiter verarbeitet werden.
13. Anspruch entsprechend Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Austragsdüsen Doppelbeschich-  
tungen erfolgen, d. h. in die jeweilige Austragsdüse für I, II, III wird gleichzeitig mittig ein Ableiter (Folie, Netz) 25  
eingezogen und dann ober- bzw. unterseitig beschichtet (**Abb. 6**).
14. Anspruch entsprechend Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Doppelschichtsysteme, vorzugsweise von I  
und II mit III als Monoschicht zu Stapeln laminiert werden.
15. Anspruch entsprechend Anspruch 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß III mit I bzw. II laminiert wird und  
dann oberseitig bzw. unterseitig die Ableiter angebracht werden. 30
16. Anspruch entsprechend Anspruch 13, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß I bzw. II mit den Ableitern Cu  
bzw. Al hergestellt werden und dann I mit Ableiter bzw. II mit Ableiter mit dem Polymer-Gel III laminiert werden  
zu der erfindungsgemäßen Schichtung entspr. **Abb. 1**.
17. Anspruch entsprechend Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß entsprechend **Abb. 3** der Polymer-Gel-  
Elektrolyt nicht als Masse aus der Extruderdüse austritt, sondern als monoaxial gereckte Folie oben und unten mit I  
+ Ableiter sowie mit II + Ableiter colaminiert wird. 35
18. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei das Laminat durch Düsen-Coextrusion hergestellt  
wird.
19. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Düsen zu einer Mehrschichtdüse zusammengefaßt  
werden. 40
20. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Düsen über getrennte Kanäle verfügen, die ein-  
zeln temperierbar und thermisch gegeneinander isoliert sind.
21. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei über einen oder mehrere Kanäle zugeführt werden  
können.
22. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die verschiedenen Schmelzeströme über einen Adap-  
ter geleitet werden. 45
23. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Zusammenführung der Schichten vor dem Aus-  
tritt aus der Hauptdüse erfolgt.
24. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wonach die Masseströme, Filamente oder erfindungsgemä-  
ßen Laminat mit getrockneter Luft beaufschlagt werden dadurch gekennzeichnet, daß die Luft 0,1–12 ppm Rest-  
feuchte hat. 50
25. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, wobei die Luft eine Restfeuchte 0,1–12 ppm hat und über  
Molsieb erzeugt wird.

55

60

65